

1/1 WPAT

Copyright Document

**Title** *Oxidative biological removal of sulphide from waste water - using short-fall in oxygen, giving conversion largely to sulphur*

**Patent Data**

**Patent Family** *NL8801009 A 19891116 DW1989-49 5p \* AP: 1988NL-0001009 19880419*

**Priority n°** *1988NL-0001009 19880419*

**Covered countries** *1*

**Publications count** *1*

**Abstract**

**Basic Abstract**

NL8801009 A In oxidative biological purification of waste water, by converting sulphide to S and sulphate by means of S-oxidising bacteria in presence of O<sub>2</sub>, the amt. of O<sub>2</sub> used is less than that needed for complete oxidn. of sulphide to sulphate. Pref. the amt. of O<sub>2</sub> used is 0.5-1.5 mols w.r.t. 1 mol of sulphide, and O<sub>2</sub> consumption is controlled by regulating the O<sub>2</sub> concn. in dependence on the sulphide concn. The hydraulic residence time is less than 20 mins. The reactor may contain support material, this may be a polyurethane foam, to immobilise th biomass.

ADVANTAGE - The sulphide is recovered largely as S, which can be removed and utilised. (0/0)

**Patentee, Inventor**

**Patent assignee** *(UYWA-) RIJKSUNIV WAGENING*

**IPC** *C02F-003/02*

**Accession Codes**

**Number** *1989-362122 [49]*

**Sec. No.** *C1989-160873*

**Codes**

**Manual Codes** *CPI: A12-W11F A12-W11J A12-W11L D04-A01B D04-A01J D04-A01K D04-B07D*

**Derwent Classes** *A97 D15*

**Updates Codes**

**Basic update code** *1989-49*

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

**Octrooiraad**



**Nederland**

**⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8801009**

**⑲ NL**

---

- ⑤4 **Werkwijze voor de verwijdering van sulfide uit afvalwater.**  
⑤1 **Int.Cl<sup>4</sup>: C02F 3/02.**  
⑦1 **Aanvrager: Rijkslandbouwniversiteit te Wageningen te Wageningen.**  
⑦4 **Gem.: Ir. L.C. de Bruijn c.s.  
Nederlandsch Octrooibureau  
Scheveningseweg 82  
2517 KZ 's-Gravenhage..**

- 
- ②1 **Aanvraag Nr. 8801009.**  
②2 **Ingediend 19 april 1988.**  
③2 **--**  
③3 **--**  
③1 **--**  
⑥2 **--**

- 
- ④3 **Ter inzage gelegd 16 november 1989.**

**De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).**

---

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de oxydatieve biologische zuivering van afvalwater, waarin men sulfide met behulp van  
 5 zwavel oxyderende bacteriën in aanwezigheid van zuurstof omzet in zwavel en sulfaat.

De aanwezigheid van sulfide in afvalwater heeft vele nadelige gevolgen, zoals:

- corrosie van rioolsystemen (zoals staal en beton);
- stank (zogenaamde "rotte eier"geur);
- zuurstofverbruik in het oppervlaktewater, waardoor zuurstofgebrek ontstaat;
- hoog chemisch zuurstofverbruik gepaard gaande met hoge milieuheffingen.

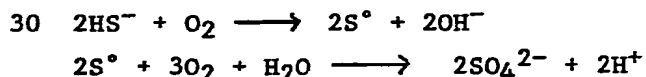
15 Het verwijderen van sulfide kan geschieden door:

- precipitatie met metaalionen, of
- oxydatie tot zwavel en/of sulfaat.

Bij de oxydatiemethoden kan men onderscheid maken tussen directe oxydatie (met bijvoorbeeld  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  of  $\text{O}_2$ ) en biologische oxydatie (met bijvoorbeeld zuurstof).  
 20

De biologische oxydatie vindt tot dusver steeds plaats met een overmaat aan zuurstof, zodat het aanwezige sulfide volledig of zo goed als volledig wordt omgezet in sulfaat, terwijl tevens organische stoffen worden geoxydeerd. De verwijdering van sulfide volgens deze bekende methoden duurt in het algemeen 1-10 uur. Voorts heeft er onderzoek plaats  
 25 gevonden naar de oxydatie door fototrofe bacteriën (met licht) en door denitrificerende bacteriën (met nitraat).

Bij de biologische oxydatie met zuurstof treden de volgende reacties op:



Gevonden is nu een werkwijze waarmee men langs biologische weg sulfide uit afvalwater grotendeels in de vorm van zwavel kan verwijderen.

De werkwijze zoals in de aanhef vermeld, wordt volgens de uitvinding gekenmerkt doordat men minder zuurstof gebruikt dan voor de volledige oxydatie van sulfide tot sulfaat nodig is.  
 35

Door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding wordt het sulfide hoofdzakelijk omgezet in zwavel. De zwavel kan vervolgens bijvoorbeeld door bezinking of filtratie uit het afvalwater worden verwijderd en nuttig worden gebruikt.  
 40

. 8801009

De samenstelling van de zwaveloxyderende biomassa wordt o.a. bepaald door de verhouding tussen zuurstofconcentratie en sulfidebelasting.

De specifieke biomassa bestaat uit aerobe zwaveloxyderende bacteriën uit de groep van kleurloze zwavelbacteriën (zoals van de geslachten Thiobacillus en Thiomicrospira).

Men gebruikt voor de biologische oxydatie per mol in het afvalwater aanwezig sulfide minder dan de 2 mol zuurstof die voor volledige omzetting in sulfaat nodig is. Bij voorkeur gebruikt men 0,5-1,5 mol zuurstof.

Het zuurstofgebruik kan men regelen door de zuurstofconcentratie te sturen in afhankelijkheid van de sulfideconcentratie. De concentraties kunnen op bekende wijze worden gemeten en geregeld. Dit kan zowel in de reaktor als aan de uitgang van de reaktor plaats vinden. Een andere mogelijkheid is het regelen aan de hand van de redoxpotentiaal van het afvalwater in de reaktor en/of van de reaktoreffluent.

De hydraulische verblijftijd is bij voorkeur minder dan 20 minuten, dus aanzienlijk korter dan volgens de bekende biologische werkwijzen.

Het biologische proces volgens de uitvinding kan verlopen bij een pH tussen 5,5 en 9,5, waarbij het optimum ligt tussen 8,0 en 8,8.

Het biedt voordeel om in de reaktor tevens een dragermateriaal aan te brengen zoals een polyurethaanschuim voor het immobiliseren van de biomassa.

De werkwijze volgens de uitvinding kan bijvoorbeeld worden toegepast in aansluiting op een voorzuivering, zoals een anaerobe vergisting en voor het regenereren van wasvloeistof die wordt gebruikt bij de verwijdering van waterstofsulfide uit gasen.

Anderzijds kan de verwijdering van sulfide worden gevolgd door een nabehandeling ter verwijdering van andere verontreinigingen.

Tabel A illustreert de werkwijze volgens de uitvinding. Uit de tabel blijkt dat de omzettingssnelheid van sulfide met zwavelbacteriën en ondermaat zuurstof steeds hoger is dan 400 mg/l/h.

Tabel A

systeem	omzettingssnelheid (mg/l/h)	efficiëntie (%)
biorotor (laboratorium)	416	99,5
opstroom-reaktor (laboratorium)	454	98
biorotor (HRT 7,5 min)	862	89 (1)
biorotor (HRT 13 min)	508	89
opstroom (HRT 16 min)	405	89

HRT = hydraulische verblijftijd

8801000

- (1) Sulfideconcentratie vóór zuivering: 150 mg/l;  
na zuivering: 16 mg/l; van het omgezette sulfide is 90 % omgezet tot zwavel.

Ter vergelijking geeft tabel B de snelheid van sulfideverwijdering  
5 in andere systemen weer:

Tabel B	
systeem	omzettingssnelheid (mg/l/h)
10 BIOLOGISCH	
T. denitrificans; anaeroob (1)	73,6
Fotosynthetiserende bacteriën (2)	54 (met zwavelproductie)
Chlorobium thiosulfatophilum (3)	67 (met zwavelproductie)
CHEMISCH	
15 Katalysator $\text{KMnO}_4$ (1 mg Mn/l) (4)	116
Katalysator aktieve kool (53 mg/l) (5)	237
Katalysator aktieve kool (530 mg/l) (5)	752

- (1) Sublette K.L., Sylvester N.D., Oxidation of hydrogen sulfide by  
20 continuous cultures of Thiobacillus denitrificans Biotechnol.  
Bioeng. 29, 753-758 (1987)  
Sublette K.L., Sylvester N.D., Oxidation of hydrogen sulfide by  
Thiobacillus denitrificans: desulfurization of natural gas Bio-  
technol.Bioeng. 29, 249-257 (1987)
- 25 (2) Kobayashi H.A., Stenstrom M, Mah R.A., Use of photosynthetic bacte-  
ria for hydrogen sulfide removal from anaerobic waste treatment  
effluent. Water res.17(5) 597-587 (1983)
- (3) Cork D.J., Microbial conversion of sulphate to sulphur - an alter-  
native to gypsum synthesis; from Advances in Biotechnological Pro-  
cesses 4, blz. 183-209 (1985); Alan R. Liss, Inc.
- 30 (4) Martin J.L., Rubin A.J., Removal of sulfides by catalytic oxygen-  
ation in alkaline media from: Proceedings of the 33th Ind. Waste  
Conference, Purdue University, 1987 blz. 814-822.
- (5) Lefers J.B., Koetsier W.T., Swaaij W.P., The oxidation of sulphide  
35 in aqueous solutions, The chemical engineering journal, 15, 111-120  
(1987).

. 8801009

## C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de oxydatieve biologische zuivering van afvalwater, waarin men sulfide met behulp van zwavel oxyderende bacteriën in aanwezigheid van zuurstof omzet in zwavel en sulfaat, met het kenmerk, dat men minder zuurstof gebruikt dan voor de volledige oxydatie van sulfide tot sulfaat nodig is.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men per mol sulfide 0,5-1,5 mol zuurstof gebruikt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men het zuurstofgebruik regelt door regeling van de zuurstofconcentratie in afhankelijkheid van de sulfideconcentratie.

4. Werkwijze volgens één der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de hydraulische verblijftijd korter is dan 20 minuten.

5. Werkwijze volgens één der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat men gebruik maakt van een reactor waarin een dragermateriaal is aangebracht.

\*\*\*\*\*

. 8801009

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**